

schlag gefällt wird. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch Behandlung mit heissem Wasser vom  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoS}_3$  getrennt, und aus ihrer Lösung nach dem Erkalten durch Salzsäure das zu untersuchende rothbraune Schwefelmolybdän als ein voluminöser Niederschlag gefällt. Dieser mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, zieht sich beim Trocknen zu schwärzlichen, spröden Klümpchen zusammen, welche zerrieben ein zimmtbraunes Pulver bilden. Bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft getrocknet oxydirt sich diese Schwefelverbindung zum Theil, während sie vollständig wasserfrei und ohne eine Veränderung zu erleiden durch Trocknen bei  $140^0$  im Schwefelwasserstoffstrom, bis zum constanten Gewicht, erhalten werden kann. Die Analysen von drei auf diese Weise gesondert dargestellten Proben des rothbraunen Schwefelmolybdäns ergaben folgende Resultate:

Die untersuchte Schwefelverbindung des Molybdäns ist also in der That reines Molybdäntetrasulfid,  $\text{MoS}_4$ , mithin die höchste Werthigkeit des Molybdäns gleich acht anzunehmen.<sup>1)</sup>

Auf einen Vergleich der oben beschriebenen Schwefelverbindungen des Molybdäns mit denen der anderen zur Chromgruppe gehörenden Elementen, insbesondere mit denen des Urans werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

#### 384. Gerhard Krüss und S. Oeconomides: »Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen«.

[Aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 10. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine von uns<sup>2)</sup> die Gründe der Erscheinung mit, dass das Absorptionsspektrum einer Lösung, die zwei- oder mehr gefärbte Substanzen enthält, nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, entspricht,

<sup>1)</sup> Eine analoge Untersuchung der Schwefelverbindungen des Wolframs beabsichtige ich in nächster Zeit ausführen zu lassen. Zimmermann.

<sup>2)</sup> »G. Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen«. Diese Berichte XV, 1243.

sondern dass häufig Verschiebungen, Zusammenziehungen u. s. w. der Streifen stattfinden. Es gelang, die empirischen Belege dafür zu liefern, dass diese Erscheinungen mit chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit im Zusammenhang stehen und nicht durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden. Hieraus ergibt sich, dass die Spektralanalyse uns ein bequemes und schnelles Mittel an die Hand giebt, zu entscheiden, ob in Lösungen, welche zwei oder mehr Farbstoffe enthalten, diese chemisch aufeinander einwirken oder nicht.

Eine weitere, noch zu beantwortende Frage ist nun folgende: Kann man auf spektralanalytischem Wege auch entscheiden, welcher Art diese Einwirkungen sind?

Um der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, stellten wir uns zunächst die Aufgabe, die Absorptionsspektren einer grösseren Anzahl genau untersuchter organischer Verbindungen, die unter einander in nahen Beziehungen stehen, eingehender zu studiren. Hierdurch hofften wir zu entscheiden, ob bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers — der Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$  u. s. w. — gesetzmässige Aenderungen im Absorptionsspektrum desselben entsprechen oder nicht. Eine derartige Arbeit ist bisher noch nicht ausgeführt worden, indem die meisten Angaben über die Absorptionsspektren organischer Verbindungen sich auf eine Schilderung ihres allgemeinen Charakters beschränken.

W. R. Dunstan<sup>1)</sup> kommt nach Versuchen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch organische Verbindungen zu folgendem Schluss: »Die Aufnahme von  $\text{CH}_2$  in jeder homologen Reihe von Alkoholen, Säuren u. s. w. ist begleitet von einer Absorption des brechbareren Theiles des Spektrums; die Länge des durchgelassenen Spektrums nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab«. Mit dieser Beobachtung stimmen die Mittheilungen von J. L. Soret und A. Rilliet<sup>2)</sup> überein, welche die Absorption der ultravioletten Strahlen durch Aethyl-, Isobutyl-, Amyl-, Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther untersucht haben. Wenn diese Substanzen wegen der einseitigen Absorption ihrer Spektren, die keinen messbaren Absorptionsstreifen aufweisen, auch wenig zu derartigen Untersuchungen geeignet sind, so machte das Studium ihrer Spektren doch wahrscheinlich, dass mit der Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Methyl eine Verschiebung aller Absorptionsverhältnisse gegen Roth hin verbunden ist. Dieses scheinen auch die Beobachtungen von J. L. Schön<sup>3)</sup> zu bestätigen, welcher die Absorption des Lichtes durch Methyl-, Aethyl- und Amyl-

<sup>1)</sup> Pharm. J. Trans. 11, 54.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 89, 747.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann.

alkohol untersuchte, wobei er jedoch Schichtendicken von 1.6 bis 3.7 m anzuwenden gezwungen war.

Mehr Aussicht auf sichere Resultate versprach deshalb die Untersuchung gefärbter Substanzen, von denen wiederum nur solche zu wählen waren, deren Lösungen Absorptionsstreifen zeigen und nicht nur einseitige Absorption besitzen. So führte z. B. die spektroskopische Untersuchung der Chrysoïdine und verwandter Azofarbstoffe von J. Landauer<sup>1)</sup> auch zu keinem nennenswerthen Resultat.

Zu Messungen sehr geeignet zeigten sich die Lösungen des Indigos und seiner Derivate, deren Absorptionsspektren wir im Folgenden kurz beschreiben wollen. Die Messungen wurden vorgenommen mit einem Universalspektralapparat<sup>2)</sup> von A. Krüss in Hamburg, welcher mit symmetrisch zur optischen Axe sich öffnenden Spalten<sup>3)</sup> versehen war. Letztere bewirken eine grössere Reinheit der Spektralfarben, als bei Anwendung eines einseitig sich öffnenden Spaltes erzielt werden kann, und vergrössern deshalb die Genauigkeit der Messungen. Bei Anwendung einer Combination von zwei Crown- und einem schweren Flintglasprisma wurde bei einer Ablenkung für  $D_1 = 47^\circ 20'$  ein Streuwinkel von  $8^\circ 2'$  (A bis  $H_2$ ) erreicht.

Die Ortsbestimmungen im Spektrum wurden mittelst eines Fadenkreuzes, welches auf einer im Okularschieber befindlichen Glasplatte eingeritzt ist, ausgeführt. Dasselbe kann einerseits durch eine Mikrometerschraube, welche mit Messtrommel und Index für ganze Umdrehungen versehen ist, für sich, andererseits zugleich mit dem Beobachtungsfernrohr durch Mikrometerbewegung mittelst einer grossen Messtrommel und Index für ganze Umgänge bewegt werden. Da das Verhältniss der Ganghöhen beider Mikrometerschrauben bekannt ist, konnten Messungen mittelst der einen Bewegung durch die andere controlirt werden. Indem wir im Uebrigen auf die oben citirte Beschreibung des Apparates von C. H. Wolff verweisen, sei nur noch erwähnt, dass mittelst des Fadenkreuzes Abstände im Spektrum gemessen werden können, welche Lichtarten von 0.00000000014 mm Differenz der Wellenlänge entsprechen.

Die Lösungen des Indigos, sowie aller seiner Derivate, zeigen im Spektralapparat einen Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und  $D_1$ , beziehungsweise  $D_1$  und E, während neben einer geringen Absorption des Roth eine im Vergleich zu dieser ca. 12 Mal stärkere Absorption zwischen F und G stattfindet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 391.

<sup>2)</sup> C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker 1880, 56.

<sup>3)</sup> G. H. Krüss, Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 182.

Nach dem Princip, dass nicht die Lage eines Absorptionsstreifens bei irgend einer Concentration der Lösung für eine Verbindung charakteristisch ist, sondern nur die Lage des Helligkeitsminimums in diesem Streifen, untersuchten wir die uns zu Gebote stehenden Verbindungen. Die Lösungen derselben wiesen das Dunkelheitsmaximum an so verschiedenen Stellen des Spektrums auf, dass es keiner quantitativen photometrischen Messungen bedurfte, um die Lage der stärksten Absorptionen zu bestimmen. Die Lösungen wurden allmählich so weit verdünnt, bis das Spektrum den immer schmaler werdenden Absorptionsstreifen nicht mehr erkennen liess, und bei jedesmaliger Verdünnung die Grenzen des Streifens gemessen. Hierdurch konnten in allen Fällen zwei sehr nahe nebeneinanderliegende Stellen im Spektrum bestimmt werden, zwischen denen sich das Helligkeitsminimum befindet.

1. Indigo in Schwefelsäure gelöst, zeigt nach K. Vierordt<sup>1)</sup> einen Streifen von C 65 D—C 90 D, oder in Wellenlängen ausgedrückt von  $\lambda = 613.4 - 596.7$  <sup>2)</sup>. Wir bedienten uns einer Lösung von Indigo in Chloroform; dieselbe zeigte beim allmählichen Verdünnen den Absorptionsstreifen zuletzt zwischen

$$\lambda_1 = 606.9 \text{ und } \lambda_2 = 602.8.$$

Da nach quantitativen Messungen die Absorption im Spektrum verdünnter Indigolösungen zu beiden Seiten des Helligkeitsminimums eine fast symmetrische ist, so entspricht diesem Minimum auch ein  $\lambda_3$ , welches annäherungsweise gleich dem arithmetischen Mittel von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ist:

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = 604.8.$$

2. *m*-Methylindigo, dargestellt aus *m*-Methylbenzaldehyd und Aeton, wurde in Chloroform gelöst und zeigte neben einer stärkeren Absorption des helleren Blau zwischen F und G ebenfalls den für den Indigo charakteristischen Streifen, jedoch an einer anderen Stelle des Spektrums und weniger scharf begrenzt. Das Dunkelheitsmaximum lag zwischen:

$$\lambda_1 = 628.5 \text{ und } \lambda_2 = 610.8.$$

3. *m*-Oxymethylindigo erhalten aus *m*-Oxymethylindigo und Aceton. In Chloroform gelöst bewirkt derselbe eine noch stärkere Absorption des hellen Blau und der roth-gelben Strahlen, als der *m*-Methylindigo; der Absorptionsstreifen ist scharf begrenzt:

$$\lambda_1 = 658.1 - \lambda_2 = 643.4.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Biologie 1875; Zeitschr. für analytische Chemie XVII, 310.

<sup>2)</sup> Die Wellenlängen sind in Millionstel eines Millimeters angegeben.

4. Aethylindigo — Aethyl in der Imidogruppe der Seitenkette — wurde ebenfalls in Chloroform gelöst und zeigt ein Spektrum, welches in Bezug auf die Lage der Absorptionen dem des *m*-Oxymethylindigos gleicht, jedoch den Streifen weniger scharf hervortreten lässt:

$$\lambda_1 = 660.9 - \lambda_2 = 644.2.$$

Besonders schlecht begrenzt sind die Streifen in den Absorptionsspektren der beiden folgenden Verbindungen:

5. Monobromindigo<sup>1)</sup> — Brom in der Parastellung, bezogen auf den Stickstoff —

$$\lambda_1 = 614.9 - \lambda_2 = 597.7.$$

6. Dibromindigo — Brom in der Para- und Orthostellung zur Imidogruppe —

$$\lambda_1 = 628.5 - \lambda_2 = 617.5.$$

7. Nitroindigo — NO<sub>2</sub> in der Parastellung zum Stickstoff — ergab in Chloroform gelöst:

$$\lambda_1 = 592.6 - \lambda_2 = 578.4.$$

Die Lösungen des Nitroindigos absorbiren ausserdem noch etwas das helle Blau und zugleich nicht unbeträchtlich Farben der Region B 10 C — C 18 D.

8. Amidoindigo [C---NH<sub>(1)</sub>:NH<sub>2</sub> (4)] wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und ergab:

$$\lambda_1 = 595.4 - \lambda_2 = 582.3.$$

9. Dibromamidoindigo [Br : Br : NH<sub>2</sub> : N : CO — 5 : 3 : 4 : 2 : 1] in einer Schwefelsäurelösung zeigte ein Absorptionsspektrum, welches ausser den Eigenschaften des Spektrums des Amidoindigos in der Lage der Absorptionen, auch jene des Dibromindigos besass, nämlich dass die Grenzen des Absorptionsstreifen sehr unscharf und deshalb schwer zu messen waren. Es wurde gefunden:

$$\lambda_1 = 590.0 - \lambda_2 = 580.2.$$

Die folgende Tabelle stellt die erhaltenen Resultate zusammen.  $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$  bezeichnet wegen der Symmetrie des Indigostreifens mit sehr grosser Annäherung die Stelle des Dunkelheitsmaximums:

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen Monobrom-, Dibrom-, Dibromamidoindigo sind auf die empirischen Formeln C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>BrNO, C<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NO und C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>.Br<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>NO zu beziehen.

	In Chloroform gelöst			In Schwefelsäure gelöst		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$
Indigo . . . . .	606.9	602.8	604.8	613.4	596.7	605.1
<i>m</i> -Methylindigo . .	628.5	610.8	619.7	—	—	—
<i>m</i> -Oxymethylindigo	658.1	643.4	650.8	—	—	—
Aethylindigo . . .	660.9	644.2	652.6	—	—	—
Monobromindigo .	614.9	597.7	606.3	—	—	—
Dibromindigo . . .	628.5	617.5	623.0	—	—	—
Nitroindigo . . . .	592.6	578.4	585.5	—	—	—
Amidoindigo . . .	—	—	—	595.4	582.3	588.9
Dibromamidoindigo	—	—	—	590.0	580.2	585.1

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff die Absorptionen im Spektrum gegen das weniger brechbare Ende derselben verschiebt, das Entgegengesetzte jedoch durch die Einführung einer Nitro- oder Amidogruppe bewirkt wird. Auffallend muss es bis jetzt erscheinen, dass Aethyl, in die Imidogruppe eingeführt, fast dasselbe Resultat, wie die Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Oxymethyl ergab.

Während die Einführung eines Atoms Brom in den Benzolkern kaum eine Aenderung der das Licht absorbirenden Eigenschaften des Indigos hervorruft, bewirkt die Einführung eines zweiten Atoms Brom eine derartige Veränderung, wie sie der Einführung einer Methylgruppe entspricht und wohl nicht nur den Eigenschaften des Broms als solchen, sondern auch seiner zur Imidogruppe benachbarten Stellung zuzuschreiben ist. Dieses auffallende Verhalten entspricht vollkommen den von A. Baeyer und S. Oeconomides <sup>1)</sup> beobachteten Eigenschaften des Mono- und Dibromisatins.

Mittheilungen über weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden in einiger Zeit erfolgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2093.